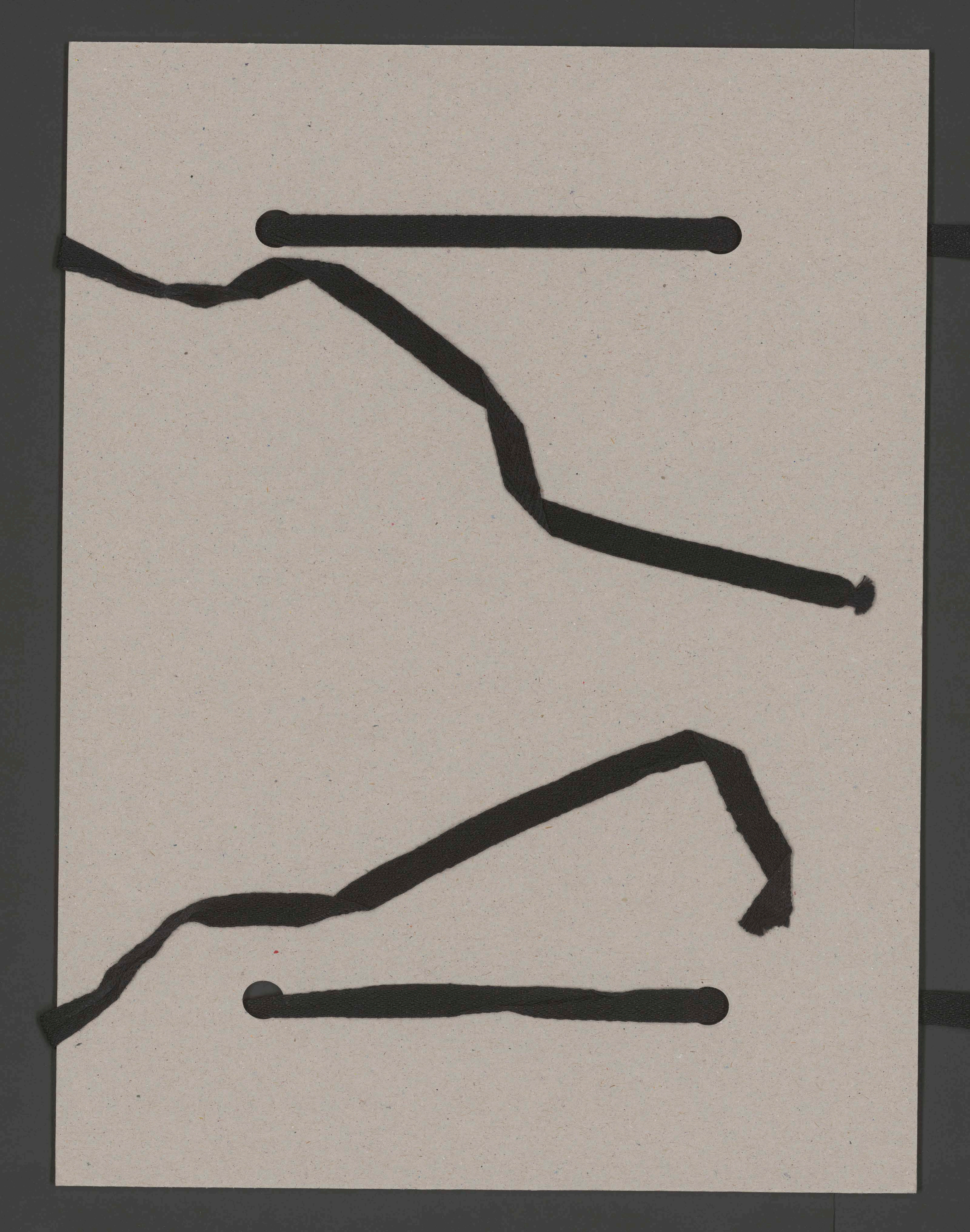


M. Smoluchowski

Über gewisse Mängel — —



Praca dla Akademii Krakowskiej
przedstawiona na posiedz. 19/7 1915 (już dana do druku)

Über gewisse Mängel in der Begründung des Entropiesatzes sowie der Boltzmann'schen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie.

Bei den Untersuchungen über d. II Hauptsatz d. mech. Wärmetheorie erscheint es erwünscht, zwei (oft als gleichwertig angesehene) Formen desselben klar auseinanderzuhalten: den Satz von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile und den eigentlichen Entropiesatz. Letzteren Namen bezeichnet die Behauptung (Die Entr....), welche im Allgemeinen kann man damit als äquivalent an[illegible]

Die Theorie der sog. molekularen Schwankungs-Erscheinungen führt bekanntlich zu dem Schlusse, dass der Entropiesatz nicht exakt richtig ist, sofern man unter jenem Namen die wohlbekannten Behauptungen: „Wärme kann nicht von selbst von niedriger zu höherer Temperatur übergehen" [„Arbeit kann nicht allein auf Kosten der Wärme d.... geleistet werden"] oder „Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann niemals abnehmen" u. dgl. bezeichnet, und die zahlreichen experimentellen Untersuchungen, die betreffs jener Phänomene in den letzten Jahren angestellt worden sind, haben jenen Schluss vollauf bestätigt: bei mikroskopischen Untersuchungen von Suspensionen, kolloidalen Lösungen u. dgl. stösst man fortwährend auf Erscheinungen, welche jener kategorischen Fassung des Entropiesatzes widersprechen. Wie Perrins Versuche beweisen, wird (beispielsweise) ein einzelnes, in einer Flüssigkeit suspendiertes spezifisch leichteres Teilchen durchaus nicht fortwährend zu Boden sinken, sondern es wird sich nach dem Aufstossen auf die Gefässwand wieder (auf Kosten der umgebenden Wärme) von selbst vom Gefässboden erheben (unter Ausführung Brown'scher Bewegung und wird sich fortwährend auf und abbewegen), dass die Häufigkeit verschiedener Höhenlagen einem der Exponentialformel der Aerostatik analogen Ausdruck entsprechen wird.

Ähnliches bezieht sich auf die Orientierung magnetisierbarer Teilchen in einem Magnetfelde, die zufälligen Runzelungen einer kapillaren Flüssigkeits-Oberfläche, die automatisch eintretenden Dichte- und Konzentrationsschwankungen in Gasen und Lösungen u. dgl. **) Vgl. Meist handelt es sich dabei nur um [verschwindend?] zahlenmässig geringe Arbeitsbeträge, aber es ist kein Grund vorhanden, warum sie nicht unter Umständen jeden beliebigen Betrag erreichen könnten.

Während nun mehrere hervorragende Forscher die Existenz der Schwankungen als vollständige Widerlegung des II Hauptsatzes ansahen und meinten, dass hierdurch die Konstruktion eines perpetuum mobile ermöglicht werde ***), habe ich die Ansicht vertreten, dass der Satz von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art noch immer zu Recht besteht, wenn man darunter eine dauernd (oder periodisch) Arbeit liefernde* automatische Vorrichtung versteht. Genauer gesagt: es lassen sich leicht automatische Vorrichtungen angeben, welche (zufälligerweise) hin und wieder einen Arbeitsbetrag auf Kosten der Umgebungswärme liefern würden, doch kann ein solcher Prozess nicht regelmässig vor sich gehen und die pro Zeiteinheit geleistete durchschnittliche Arbeitsleistung sinkt für unendlich lange Zeitdauer zu Null hinab. $\lim_{t=\infty} \frac{A}{t} = 0$

Nun wird aber einerseits in der Thermodynamik der Entropiesatz als allgemein exakteres Äquivalent des Satzes vom ausgeschlossenen Perp. mobile (in Verbindung mit d. Energiesatz) angesehen, andrerseits wird er bekanntlich auch durch [illegible] in der kinet. Gastheorie mittels des Boltzmann'schen H-Theorems bewiesen.

und dies charakterisiert die Anschauungsweise der klassischen Physik (welche oft von Mach vertreten wird) und welche wir als physikalischen Determinismus bezeichnen können.

*) Allerdings ist es möglich, dass die Angabe des augenblicklichen mikroskopischen Zustands eines Systems sich durch die Kenntnis der gesammten mikroskopischen Vorgeschichte desselben ersetzen lässt, so der Determinismus in derart erweiterter Auffassung sich aufrecht erhalten liesse.

Die Rolle des Zufalls tritt ja in sehr augenfälliger Weise in den Erscheinungen unterbrochener (labilen Gleichgewichts) hervor, wie Auslösung von Übersättigungs-, Bildung von Krystallisationskernen, Überhitzung und dgl. — möglicherweise ist auch das ganze Gebiet der turbulenten Flüssigkeitsbewegung von diesem Standpunkt zu behandeln — da aber diese Phänomene (ausserhalb des eigentlichen Anwendungsgebietes der Thermodynamik liegen, ebenso sowie die [illegible] Zufallsursachen [illegible]) lassen, ist hier der Widerspruch mit der klassischen Anschauung nicht so bemerkbar, wie in den auf das thermodynamische Gleichgewicht bezüglichen Schwankungserscheinungen.

Dieses indeterministische Moment scheint mir den wesentlichen Grundzug der modernen Molekular-Kinetik zu bilden, und demgegenüber ist wohl die Anschauung alle Spezial-Fragen über mechanische oder elektrische Natur der Kräfte, über Annahmen von Molekülen, Atomen, Elektronen u. dgl. von relativ untergeordneter Bedeutung sind besitzen.

Einer der im diametralen Gegensatz zur Thermodynamik und überhaupt zu der Anschauung der klassischen Physik (z. B. von Mach vertretenen) Anschauung steht.*)

Die von Helmholtz entwickelte Theorie der cyklischen Bewegungen fällt demgemäss noch ganz in das Gebiet der klassischen Physik, da die verborgenen Bewegungen hier nur zur Veranschaulichung von Kraftwirkungen dient, die in einer durch beobachtbare Parameter definierbaren, vollkommen deterministischen Weise vor sich gehen, und die cyklischen Koordinaten unmittelbar die beobachtbaren Erscheinungen nicht beeinflussen. Demgegenüber ist das Charakteristische der modernen Theorie gerade in dem Zutage treten des Zufalls in den beobachtbaren Phänomenen zu suchen, welches durch die Arbeiten über die Br. Bewegung und die übrigen Schwankungserscheinungen so handgreiflich experimentell erwiesen worden ist.

Daher möchte ich im Nachfolgenden einige Ergänzungen zu meinen früheren diesbezüglichen Ausführungen geben, um (vom Standpunkte der jetzigen Erfahrung) die Mängel etwas nachdrücklicher aufzuweisen, welche jenen zwei Ableitungen des Entropiesatzes anhaften, und gewissen schon von andern Autoren geäusserten kritischen Bemerkungen noch grösseren Nachdruck zu verleihen.

Was den ersten der beiden in Betracht zu ziehenden Einwände-Punkte anbelangt, so erledigt sich die Sache in sehr einfacher Weise. Wir erhalten zwar den Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile aufrecht, aber es ist klar dass man daraus noch nichts bezüglich der in endlichen Zeiträumen ablaufenden Prozesse schliessen kann wenn nicht noch gewisse weitere Voraussetzungen betreffs der Bedingungen eingeführt werden, von denen letztere abhängen. Tatsächlich laufen bei der Ableitung des Entropiesatzes eine Menge Annahmen mit unter, die man meist als selbstverständlich betrachtet und gar nicht eigens hervorzuheben pflegt.

Die wesentlichste jedoch, das eigentliche „punctum saliens" der hier in Rede stehenden Frage, ist jedenfalls die Annahme, dass der Verlauf jedes physikalischen Prozesses durch die „makroskopischen" Parameter des Systems (Druck, Temperatur, Konzentrationen usw.) eindeutig definiert sei. Es wird somit eine functionelle Beziehung zwischen den beobachtbaren physikalischen Grössen angenommen. Demzufolge würde es gewisse Parameterwerte geben, welche einem zeitlich unveränderlichen Gleichgewichtszustand entsprechen, während eine noch so kleine Abweichung (Änderung) von denselben einen einseitigen Ablauf des Prozesses, im Sinne einer Arbeitsleistung oder Wärmeentwicklung nach sich zieht.

Diesem „idealen" Standpunkte der klassischen Thermodynamik steht die Anschauung der Molekular-(kinetischen) Theorie gegenüber, derzufolge jene Daten nicht genügen, sondern die Angabe der „mikroskopischen" Variabeln d. i. die Anfangs-Coordinaten und Geschwindigkeiten sämmtlicher Moleküle (resp. Atome, Elektronen – eventuell auch die anfängliche Verteilung d. elektromagn. Feldes –) erforderlich ist, um den Verlauf eines molekularen Prozesses für alle Zukunft eindeutig zu definieren. Einem und demselben beobachtbaren Zustand entspricht eine unendliche Mannigfaltigkeit von Mikrozuständen und den entsprechenden zeitlichen Entwickelungsrichtungen, und da die zu Grunde liegenden Mikroursachen mit unseren Hilfsmitteln nicht wahrnehmbar sind, nimmt das physikalische Geschehen (teilweise) den Charakter des Zufälligen an. Der durchschnittliche Verlauf entspricht zwar den thermodynamischen Gesetzen, aber jedes individuelle System wird gewisse Abweichungen aufweisen, die eben als „zufällige Schwankungen" bezeichnet werden.
Es kann also z. B. ein Teil eines Körpers eine etwas höhere Temp. bekommen als der übrige und kann dadurch sich noch weiter erwärmen.

Dieses indeterministische Moment ist der Grundgedanke jeder molekularen Theorie, und gerade dieses Zufällige bildet den charakteristischen Grundzug, der durch die Arbeiten über Brown'sche Molekularbewegung und die übrigen Schwankungserscheinungen so klar handgreiflich erwiesen worden ist.

Wird nun einmal (auf Grund der direkten Versuche) zugegeben, dass es physikalische Vorgänge gibt, deren Verlauf nicht eindeutig durch die beobachtbaren Parameter bestimmt wird, welche die Thermodynamik als allein massgebend ansieht, sondern dass noch andere unbekannte verborgene (wesentliche) Einflüsse mitspielen, so ist leicht ersichtlich dass der Begriff d. thermodyn. Kreisprozesse gegenstandslos und überhaupt die ganze Argumentation hinfällig wird, mittelst welcher man aus dem Satz vom ausgeschlossenen perp. mobile den Entropiesatz abzuleiten pflegt. Der Entropiesatz lässt sich nur unter Ausserachtlassung der Schwankungen aufrecht erhalten und wird so seines kategorischen, dogmatischen Charakters entkleidet. Ebenso gelten sämmtliche mathematischen Folgerungen (für individuelle Systeme aus demselben abgeleitet) nur angenähert: insofern als man die zufälligen Schwankungen ignorieren darf.

Allgemein kann man sagen: es besteht ein diametraler Gegensatz zwischen dem Indeterminismus der Molekulartheorie und dem Entropiesatze, nicht aber (wie so häufig gesagt wird) zwischen der kinetischen Theorie und dem Satze vom ausgeschl. perpetuum mobile.

Burbury Phil Mag
nach Wärmetheorie
Planck Vortrag 1915 ?
Ehrenfest

Boltzmann Nature 51, 413, 581; 52, 221
Math. Ann. 50 (1898) 325
Burbury Phil. M. 50, 584; 6, 251; 6, 529; 8, 43;
Ehrenfest Wien. Ber. 115, 89 (1906)
Planck Boltz. Festschr. 113

[illegible] nichts weiter bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs

*) Vgl. Planck p. 86, Poincaré p. 120

Planck fügt die Worte hinzu „periodisch funktionierend", welche mir eine [illegible] Einschränkung zu [illegible]

womit aber wohl keine eigentliche Periodizität im mathematischen Sinne gemeint ist, da dann der Satz für die Bedürfnisse der Thermodynamik zu eng gefasst wäre. Allerdings würde ein solcher Satz auch von meinem Standpunkt richtig sein.

[89] 117

Diese Anschauung wird durch die Darlegungen der statistischen Mechanik begründet; auch kann man (wie ich a. a. O. gezeigt habe) ohne Rechnung verstehen, warum die Allgemeinheit und Zufälligkeit der Schwankungen die Konstruktion eines perp. m. unmöglich macht

Wenden wir uns nun zum Boltzmann'schen H Theorem, so ist auch hier derselbe Einwand in veränderter Form zu erheben. Es hat namentlich [Ehrenfest] auf das Hypothetische in dem Boltzmann'schen Stosszahlansatz hingewiesen, welcher ~~die Grundlage für~~ die Ableitung des H Theorems sowie jener allgemeinen Boltzmann'schen Grundlegung bildet, die der älteren Gastheorie wie auch der neueren Untersuchungen zu grunde liegt.

Jene Gleichung ((114) Gastth. S. 114) welche im Falle Abwesenheit äusserer Kräfte kann man in der verallgemeinerten Form schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int f\,d\omega + \int v_n f\,d\omega\,dS = \int (f'f_1' - f f_1)\,g\,b\,d\omega\,d\omega_1\,db\,d\varepsilon$$

bestimmt (bekanntlich die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeit f zur Zeit t ... t+dt

Hierbei ist f die Wahrscheinlichkeit, dass in dem Volum dω in Molekül vorhanden sei, das die Geschwindigkeiten ξ ... ξ+dξ ... η ... η+dη ... ζ ... ζ+dζ besitzt; f ist also als Funktion von (ξ η ζ x y z t) anzusehen

welche von Maxwell ... in der Form entwickelt wird

Die Gleichung drückt also die Tatsache aus, dass innerhalb eines beliebigen Volums die Zunahme an Molekülen einer bestimmten Bewegungsart teils davon herrührt dass mehr solcher Moleküle durch die Begrenzungsfläche eintreten (das zweite Oberflächen-Integral) teils davon, dass die molekularen Zusammenstösse mehr Moleküle in die betreffende Bewegungs-Kategorie einführen als dieselbe verlassen (das Integral auf der rechten Seite). Der Ausdruck für die Summe der Zusammenstösse ist nicht exakt richtig ... die Anzahl der Zusammenstösse von Molekülkategorien nur bei räumlich vollkommen gleichmässiger Verteilung der Moleküle durch $f f_1\,d\omega\,d\omega_1$ gegeben ist. In Wirklichkeit ist die räumliche Anordnung notwendigerweise ungleichförmig und massgebend ist dafür die Anzahl der (zum Zusammenstoss „bereitstehenden" Moleküle im Raume $g\,b\,db\,d\varepsilon\,dt$, welche in zufälligerweise um einen Mittelwert umherschwankt.

Man könnte nun meinen, die Ungleichförmigkeiten der räumlichen Anordnung nicht nur den momentanen sondern auch den Mittelwert der Stosszahl beeinflussen, da die positiven und negativen Schwankungen in dem Produkte $f f_1$ einen restlichen Überschuss hinterlassen müssten.

$10^2 \cdot 15 \cdot 10^4 \cdot 10^{18}$ / $45 \cdot 10^{15}$ $\quad \lambda^2 \;(5 \cdot 10^4)^3 = 10^{14} \quad 3 \cdot 10^{19-26} = 3 \cdot 10^{-7} \quad \frac{5 \cdot 10^4}{10^5} = 15 \cdot 10^2$

$\mu^3 = (10^{-4})^3 = 10^{12}$

Es ist also klar, dass die Boltzmann'sche Gleichung ( ) das Verhalten eines individuellen Gassystems offenbar nicht in richtiger Weise beschreibt. Dagegen kann erscheint es sehr wohl plausibel, dass sie ein richtiges Bild des durchschnittlichen Verhaltens einer (Schar unendlich vieler analoger Gassysteme gibt, deren Anfangsverteilungen (in makroskopischer Hinsicht gleichwertig sind, in Bezug auf die „verborgenen" Koordinaten aber den variablen Wahrscheinlichkeitsgesetzen (entsprechend verteilt sind. (d. i. der Häufigkeit des Vorkommens innerhalb unendlich vieler Systeme ...) ~~Es ist ohne weiteres klar~~, Was die linke Seite jener Gleichung anbelangt, so ist es ohne weiteres klar, wegen deren linearer Form verständlich, dass die positiven und negativen Schwankungen der Teilchenzahl, welche für f ein Koordinatenvolumen wegen der Relation $n = \bar{n}(1+\delta)$ sich im Mittel aufheben. Weniger einleuchtend ist dies bezüglich der rechten Seite jener Gleichung, da man glauben könnte, dass die Schwankungen in dem Produkte $f f_1$ einen restlichen Überschuss hinterlassen müsste. Ungleichförmigkeiten der räumlichen Molekülanordnung ... Doch überzeugt man sich dass dies nicht der Fall ist, indem man sich beispielsweise die ξ η ζ Molekülkategorien als rote, die ξ, η, ζ als blaue vorstellt. Handelt es sich um die durchschnittliche (in obigem Sinne) Zahl von Zusammenstössen roter und blauer Moleküle, so muss man berücksichtigen dass die verschiedenen Anordnungen derselben ganz zufällig und unabhängig von einander erfolgen, also ist jede Anordnung der roten mit allen möglichen Anordnungen der blauen zu kombinieren. Die Schwankungen der ... Dichte δ, δ' sind also voneinander unabhängig und das Mittel im Sinne des Schemas kommenden Verteilungsschwankung

$n\,n'(1+\delta)(1+\delta') =$

$$S = \nu(1+\delta)\left[\lg\nu + \lg(1+\delta)\right] = S_0 + \nu\delta\lg\nu + \nu\delta\lg(1+\delta) + \nu\lg(1+\delta)$$

Perrin Atome

Hilbert nachsehen (S. 5 etc) Sli[illegible] (3, F ?

p. 10

p. 11 Aber H Theor. [illegible] nur richtig im Seltsamen Sinne.

$$W(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\,e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}\,d\delta$$

$$-\frac{\nu\delta^2}{2} = -\lg W + \lg\sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}$$

$$-\nu\delta\,d\delta = -\frac{dW}{W}$$

$$n = \nu(1+\delta)$$

$$n\lg n = (\nu+\nu\delta)\left[\lg\nu + \delta - \frac{\delta^2}{2}\right] = \nu\lg\nu + \delta(\nu\lg\nu+1) + \delta^2\frac{\nu}{2}$$

$$\frac{d(n\lg n)}{dW} = \left[1+\lg n\right]\frac{dn}{dW} = \left[1+\lg n\right]\frac{\delta}{W}$$

$$\frac{dn}{dW} = 0\ ?\quad \frac{dn}{d\delta}\frac{d\delta}{dW} = \frac{\nu}{W\delta}$$

Ich bin mir bewusst dass die obigen Darlegungen [illegible] wohl aber [illegible] betreffs der Hinweis[illegible]

Selbstverständlich soll durch diese Darlegungen die [illegible] nicht in Bezug auf das Wesen der Sache die praktische Wertschätzung der Thermodynamik gar nicht berührt werden; sie rechtfertigen nur gegen die Tendenz der Dogmatisierung der [illegible] in der Wissenschaft herrschende

Die Ungleichförmigkeiten der Verteilung derselben zu berücksichtigen [illegible] um die Ungleichförmigkeiten zu berücksichtigen zerlegen wir den Raum in genügend kleine gleich grosse Volumteile Δv welche die wirklichen Anzahlen n [illegible] enthalten mögen.

derselben, [illegible] In letzterer Hinsicht stehen wir auch in einem gewissen Gegensatz zu dem von Planck in seinen schönen 8 Vorl. über th. Ph. vertretenen Standpunkt wenn auch vielleicht mehr in Bezug auf das Wesen der Sache sowie zu [illegible] Auffassungen [illegible] des Urhebers aller dieser [illegible] Boltzmann [illegible] haben eine gewisse Evolution durchgemacht, indem derselbe ursprünglich an der Clausius'schen Wärmetod glaubte (Popul. [illegible]) später (namentlich [illegible]) soweit an die unbeschränkte Notwendigkeit des Stosszahlansatzes ( ) behauptete und den Stosszahlansatz als auch die Möglichkeit negativer Änderungen der Entropie betrachtete. [illegible] wahrscheinlicher Werte da der letztere aber ein extremer Wert ist [illegible]

Aber wir gehen noch weiter und behaupten: das H Theorem (ist auch auf eine Schar von Systemen nur in dem Sinne anwendbar dass es zwar die wahrscheinlichste, aber nicht) für durchschnittliche immer [illegible] Entropie-Änderung angibt. Es ist leicht nachzuweisen dass der Mittelwert von $f\lg f$ nicht gleich $\overline{f}\lg\overline{f}$ sondern kleiner [illegible] Beziehung ist verständlich dass die durchschnittliche Entropie im Zustand thermodyn. Gleichgewichtes (ein wenig) kleiner als der extreme Wert, welcher der gleichförmigen Verteilung der Moleküle im Raume entspricht und welchen das H Theorem als Endzustand ergibt. (und zwar eben darum, weil allen anderen Verteilungen kleinere H Werte entsprechen.) [illegible] Damit das [illegible] einem Maximalwert ist und allen anderen Verteilungen kleinere H Werte entsprechen. Damit hängt zusammen dass es auch nicht der wahrscheinlichste Wert sein kann.

Wäre das einmal zufälligerweise eine ganz gleichförmige Molekülverteilung hergestellt, würde diese alsbald wieder in eine zufällige ungleichförmige übergehen [illegible] zufälligen Zustände [illegible] welche [illegible] dem Maximalwert der Entropie [illegible] Ausgleichschwankungen sehr [illegible] entsprechen [illegible] der Entropie als [illegible] (ungleichförmige) [illegible] Schwankung)

*) Darauf habe ich schon 1904 in Boltzm. Festschr. S. 629 aufmerksam gemacht.

~~Durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen wurde verständlich [illegible] dass [illegible] Zahl [illegible] wie negative Schwankungen zählen [illegible] der Entropie vom Maximal[illegible] aus (wie) [illegible] Änderungen ändern kann. [illegible] ähnlichen Weise ist der wahrscheinlichste und der durchschnittliche Wert der [illegible] Null, aber die [illegible] Werte der absoluten [illegible] sind von Null verschieden und auch untereinander verschieden.~~

Dies den thermodynamischen Vorstellungen so sehr widersprechende Verhalten der Entropie wird durch Analogie mit einer speziellen Schwankungserscheinung klar illustriert: den eingangs erwähnten Lageänderungen eines Teilchens einer sedimentierten Emulsion. Die wahrscheinlichste Lage eines solchen Teilchens (d. i. die durch grösste Häufigkeit ausgezeichnete) ist jene, wo das Teilchen den Gefässboden berührt, aber gleichzeitig ist es ganz unwahrscheinlich, dass dasselbe in jener (extremen) Lage dauernd verbleibe; es wird infolge der Schwankungen (ein Stück) wieder automatisch emporsteigen und wird sich innerhalb langer Zeiten durchschnittlich in einer gewissen mittleren Entfernung vom Gefässboden aufhalten, die durch die Formel $\overline{y} =$ bestimmt ist.

(Ist sie solchen [illegible] als das Medium, so wird es wahrscheinlich gegen den Boden zu [illegible], denn)

Das Verhalten der Entropie ist insofern komplizierter als hier sowohl die Schwankungen der räumlichen Verteilung wie der Geschwindigkeit mitspielen und auch die willkürliche Annahme betreffs der Grösse der Elemente der Zellen von wesentlicher Bedeutung ist.

[illegible] verwechselt man das wahrscheinlichste mit dem wirklichen Verhalten oder was auf dasselbe hinauskommt: nimmt man die Hyp. d. molekul. Unordnung *) als für alle Zeiten gültig an so

*) Formuliert man dieselbe in der ganz allgemeinen Form, zu behaupten, dass auf einen unwahrscheinlichen Zustand immer ein wahrscheinlicherer folgen müsse, so trifft deren Logik schon nicht zu, denn der Begriff der Wahrsch. erfordert schon das Auftreten von Ausnahmsfällen

[illegible] d. h. Zusammenstösse [illegible] Dem Stosszahlansatz entspricht der Ausnahmsbereich [illegible] den die Praxis [illegible] meistens ignoriert darf, nicht aber im Allgemeinen [illegible] ganz verschwindend ist. *)

Ein analoges Resultat gilt ist [illegible] wenn es sich um sämmtliche Zusammenstösse der Moleküle [illegible] in einem gewissen Raum enthaltenen [illegible] untereinander handelt.

Nun ist aber klar, dass die Zahl der Zusammenstösse innerhalb eines solchen Volums [illegible] nicht mit n^2 [illegible] sondern mit der Grösse

$$n(n-1)$$

da ja ein herausgehobenes Molekül nicht mit sich selber sondern nur den übrig bleibenden $(n-1)$ Genossen kollidieren kann.

Wird nun das Mittel gebildet (über analoge Volumteile), so haben wir infolge $\bar{\delta} = 0$, $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$

$$\overline{n(n-1)} = \overline{n^2} - \bar{n} = \nu^2(1+\overline{\delta^2}) - \nu = \nu^2$$

Somit wird durch [illegible] Berücksichtigung der räumlichen Ungleichmässigkeiten der molekularen Anordnung die Behauptung als strenge richtig: dass die exakte durchschnittliche Zahl der Zusammenstösse proportional ist dem Quadrat der durchschnittlichen Molekülzahl ν, so dass überdies die Annahme einer gleichmässigen Verteilung dasselbe Resultat ergibt wie die [illegible]

Die Boltzmann'sche Grundgleichung (für die Verteilungsfunktion f), sowie die darauf gestützte [illegible] Gastheorie [illegible] dürften also (streng) richtig sein, wenn man sie als Beschreibung der durchschnittlichen Molekularvorgänge auffasst, die sie aber nur mehr oder minder genauer Annäherung die Vorgänge, welche bei einem individuellen System [illegible] stattfinden.

Unsere Kritik gilt nun in noch verstärktem Maß vom Boltzmann'schen H-Theorem, welches bekanntlich in ganz analoger Weise [illegible] man [illegible] indem man die zeitlichen Änderungen der Grösse $H = \int f \log f \, dv$ untersucht.

Für die durchschnittliche Entropie einer Schar analoger Gassysteme ist die Ableitung des H-Theorems [illegible] gewissermassen gültig; sie beweist dass die durchschnittliche Entropie nicht abnehmen kann, also mit der Zeit einem Maximalwert zustreben muss, welcher der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung (gleichförmiger Dichte und) entspricht.

Vor allem ist die Anwendung des H-Theorems auf ein individuelles System offenbar unrichtig. Selbst wenn es sich um ein System handelt, das sich augenblicklich im Zustand thermodynamischen Gleichgewichtes befindet, wird das dem Einfluss der Zusammenstösse entsprechende Integral (für die Allgemeinheit) nicht Null sein, sondern wird unregelmässige Schwankungen aufweisen, (deren mittlerer Betrag der Quadratwurzel aus der Anzahl der Zusammenstösse [illegible] entspricht ??) und dementsprechend wird auch die Function H sich von dem Normalwert (mehr oder weniger weit) entfernen. Da es sich um eine Ungenauigkeit der Differentialgleichung handelt, welche die zeitlichen Veränderungen der Entropie bestimmt, ist es begreiflich dass im Laufe der Zeit (unbegrenzter) beliebig grosse Abweichungen derselben vom Normalzustand auftreten werden. Mit andern Worten [illegible] erhält man das falsche Resultat dass die Entropie [illegible] zunehmen könne. In Wirklichkeit [illegible]

[illegible] dann folgt ein Stadium (B) annähernd stationären Zustands in welchem die Entropie unregelmässige Schwankungen erfährt aber nicht weit vom Maximalwert entfernt bleibt, [illegible] Änderungen [illegible]

Betreffs der Wiederkehrzeit Sitzb. Wien. Akad. 1915 [illegible]

$$f = \frac{n e^{-\alpha\xi^2 ...}}{\sqrt{\ }} \left[1 + a_1 \xi + a_2 ... + a_3 ... \right]$$

Selbstverständlich ist diese Gleichung schon insofern nicht exakt richtig, als da eigentlich eine Differenzengleichung an ihrer Stelle zu setzen ist, indem die Molekülzahlen sich eigentlich diskontinuierlich verändern. Davon abgesehen ist aber zu bemerken, dass

Die Differenzengleichung, welche an Stelle von ( ) exakt gültig ist, drückt also die innerhalb einer gewissen Zeit eintretende Änderung der Anzahl von Molekülen einer gewissen Kategorie aus, die aus vier paarweise zusammengehörenden Bestandteilen zusammengesetzt ist, welche unabhängig von einander unregelmässige Schwankungen ausführen.

$$\Delta N = S_1 - S_2 + Z_1 - Z_2$$

Die Glieder S_1, S_2 bedeuten dabei die Moleküle, welche im Laufe des betreffenden Intervalles durch die Oberfläche in das Volumen eingetreten, resp. aus demselben ausgetreten sind, die Glieder Z_1, Z_2 bezeichnen die im Innern des Volumens erfolgenden Änderungen der Molekülzahl, welche durch die infolge der wechselnden Aufteilung auf die verschiedenen Geschwindigkeitskategorien hervorgerufen wird. Als charakteristischen Spezialfall ziehen wir den Fall thermodyn. Gleichgewichts in Betracht, für welchen bekanntlich $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ gesetzt wird. Hier dagegen ist wohl klar, dass die Mittelwerte von S_1 und S_2 (resp. $Z_1 - Z_2$) auf identische Zeitdauern oder auf analoge Ereignisse bezogen gleich sind, so dass $\Delta N = 0$ wird; für das im Mittelschnitt unter Voraussetzung der Unabhängigkeit!

Quadratmittel wird man aber erhalten:

$$\overline{\Delta N^2} = 2(\overline{\Delta S^2} + \overline{\Delta Z^2}) = 2(S + Z)$$

wobei $\overline{\Delta S^2}$ das mittlere Schwankungsquadrat der Anzahl der von einer Seite auf die Grenzfläche auftreffenden Moleküle bedeutet, das man unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der einzelnen Ein- und Austrittserscheinungen (Dimension gross im Vergl. zu λ! sonst grosse Komplikationen) gleich S annehmen darf; infolge Auftretens des Gliedes $n^2(1+\delta)^2$

Analoges gilt für Z. Im Allgem. hängt also die mittlere Schwankung sowohl von der Oberfläche des betreffenden Raumteiles wie von seinem Inhalte ab. Einen Spezialfall der obigen Gleichung, Beispiel welches man als auffassen kann, habe ich unlängst eingehender behandelt, nämlich die zeitliche Veränderung der Gesamtzahl von Teilchen, welche sich in einem gewissen örtlich abgegrenzten Volumen befinden. Hierbei fällt Z weg, während S durch $\nu\beta$ gegeben ist, wo β den im Laufe der Zeit t infolge Diffusion aus dem betreffenden Volumen sich entfernenden Bruchteil der gesamten Substanzmenge bedeutet.

Jene Gleichung lautet bekanntlich im Falle der Abwesenheit äusserer Kräfte:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi\frac{\partial f}{\partial x} + \eta\frac{\partial f}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f}{\partial z} = \int (f'f_1' - ff_1)\, g\, b\, db\, d\omega_1\, d\varepsilon$$

und zwar bedeutet $f\,d\omega$ die Anzahl von Molekeln welche zur Zeit t in dem Volumelement dv enthalten sind und die Geschwindigkeitskomponenten $\xi \ldots \xi+d\xi$, $\eta \ldots \eta+d\eta$, $\zeta \ldots \zeta+d\zeta$ besitzen, es ist also im Allgemeinen als Funktion der 7 Variabeln $x\,y\,z\,\xi\,\eta\,\zeta\,t$ anzusehen (welche im Falle stationären Zustands meist in der Form $f\,dv\,d\omega = \frac{n}{V} e^{-a\omega^2} \ldots$ angenommen wird), auf einen Raum beliebiger Gestalt bezogen

Klarer tritt die Bedeutung derselben hervor, wenn man sie in der verallgemeinerten Form darstellt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\int f\,dv + \int (vN)\, f\, dS = \int (F' - F)\,dv$$

vN die Geschwindigkeitskomponente der Molekulargeschw. nach der Flächennormale [illegible]

in welcher F eine Abkürzung für das Integral der Gleichung ( ) bezeichnet.

Diese Gleichung drückt also die Tatsache aus, dass die Zunahme der Zahl von Molekülen einer bestimmten Bewegungsart innerhalb eines gegebenen Volumens teils davon herrühren kann dass mehr solcher Moleküle durch die Begrenzungsfläche ein als austreten (das Oberflächenintegral), teilweise davon dass infolge der mit den Zusammenstössen verbundenen Geschwindigkeitsänderungen mehr Moleküle in die betreffende Bewegungskategorie eingeführt werden als dieselbe verlassen.

In der Gastheorie wird f als stetige Funktion angesehen, indem man annimmt, dass die auf das Volumelement dv und Geschwindigkeitselement $d\omega$ entfallende Molekülzahl ausserordentlich gross ist, und diese anscheinend bedeutungslose Ungenauigkeit (ist wohl die eigentliche Quelle aller … mit dem H-Theorem zusammenhängenden Streitfragen.) Dürfte man jene Zahl als unermesslich gross annehmen, so müsste man wohl auch die strenge Gültigkeit jener Gleichung zugestehen (da dann die Schwankungen verschwinden müssten).

In Wirklichkeit aber sind die $f\,dv\,d\omega$ ihrer Bedeutung nach diskontinuierliche Funktionen und ist die … ändern sich die Molekülzahlen in diskontinuierlicher Weise und ist jene Gleichung eigentlich durch eine Differenzengleichung zu ersetzen:

$$\Delta\left(\sum f\,\Delta v\right) = \Delta t \sum F\,\Delta v - \Delta t \int v \qquad \Delta\left(\sum f\,dv\right) + \Delta t\,(S_1 - S_2) = \Delta t \sum (F_1 - F_2)\,dv$$

Ein logischer Mangel liegt vor Allem darin dass in dem Oberflächenintegral die Werte von f einzusetzen sind, welche den Punkten der Oberfläche des in Betracht gezogenen Raumes entsprechen; während genau genommen die Zahl der Werte f gar nicht für bestimmte Punkte definierbar sondern nur für Volumteile dv von endlicher Grösse ist. … ist für die Annahme der Geschwindigkeits… ein gewisser Spielraum innerhalb des Elementes $d\omega$ — ebenfalls endlich anzunehmenden — frei, so dass in jenem Ausdrucke gewisse Glieder unbestimmt bleiben, welche gerade ausschlaggebend sein können, falls man Gleichgewichtszustände in Betracht zieht bei welchen sich die durchschnittlichen Ein- und Austrittszahlen der Moleküle im Allgemeinen ungefähr aufheben.

Was vor Allem den viel besprochenen „Stosszahlansatz" anbetrifft, der im letzten Gliede zum Ausdruck kommt, so hat schon … auf das Hypothetische desselben … die Diskussion zwischen Burbury und Boltzmann klargemacht, dass er die Annahme einer … Hypothese („d. molekularen Unordnung") voraussetzt, welche allerdings Boltzmann für beinahe streng richtig ansah. Der Grad der Abweichung hängt von den näheren Umständen insbesondere ganz von der Grösse der Volum und Zeitelemente $dv\,dt\,d\omega$ ab auf welche man jene Gleichung anwendet. … Geschwindigkeitsspielraum … wenn jene Elemente gegen Null convergieren.

vorausgesetzt $v\Delta t \gg \Delta x$ und oder $v\Delta t \ll \Delta x$

*) Scheinbar steht diese Behauptung (Der Widerspruch mit der vorher aufgestellten Gleichung ( ) ist nur scheinbar wie eine nähere Analyse des Diffusionsvorganges für den Grenzfall äusserst kurzer Zeiten dartut (Vergl. ....)

Je kleiner Δv Δw Δt angenommen werden, desto grösser würde die prozentuellen Fehler $\frac{\Delta F_1}{F_1}$ usw.; je grösser sie angenommen werden desto grösser werden die absoluten Fehler $\Delta(F^2 F)$ usw.

Auch Boltzmann, Jeans und andere Forscher waren sich darüber klar, (die Abweichung nicht immer unmerklich bleiben müsste: wie jene Forscher annehmen Es ist ja den eingangs erwähnten Beobachtung zufolge nachgewiesen dass), aber es unterscheidet bleibt die wichtige Frage, ob jene Gleichung ein genaues Bild d. Wahrscheinlichkeiten (Boltzmann) oder vielleicht des durchschnittlichen Verhalten (Jeans p. 57) gibt.

[illegible] Wahrscheinlichkeit, aber das ist gleichgültig

Was nun die St. anbelangt so scheint

die gewöhnliche Diffusionstheorie angibt. Dass dies auch im allgemeinen Fall gilt, erscheint wohl recht plausibel (— vorausgesetzt dass es sich um ein sehr verdünntes Gas handelt) ist aber keineswegs ausgemacht ausser Zweifel. Man sollte sich zu diesem Zwecke eine unendliche Schar analoger Gassysteme vorzustellen, deren Anfangslagen in makroskopischer Hinsicht gleichwertig sind, in Bezug auf die unabhängigen verborgenen Variabeln aber nach Massgabe der Häufigkeit des Vorkommens (in einem innerhalb unermesslich langer Zeiträume sich herstellenden stationären Zustande) verteilt sind. Falls nun die Elemente dv, dw genügend klein gewählt werden, erscheint es recht plausibel, dass die Schwankungen in den Molekülzahlen der beiden Kategorien als von einander unabhängig betrachtet werden können und dass somit ihr Einfluss im Sinne der Relationen $\overline{n} = \overline{\nu(1+\delta)} = \nu$ und

$$\overline{\nu\nu'(1+\delta)(1+\delta')} = \nu\nu'$$

in den Gliedern der DS Gleichung der Durchschnittsbildung über analoge Glieder der DS. verschwindet.

(Das Vorliegen von Jeans hat übrigens diese Behauptung eingehender als wichtig erklärt anzunehmen. ~~doch wäre bei der Wichtigkeit der Frage ein strenger Beweis wohl erwünscht.~~

Im Zusammenhang damit scheint es mir bemerkenswert dass:

Wie P. u. T. Ehrenfest sich treffend ausdrücken, ist die wirkliche Anzahl der Zusammenstöße eines (der f) Moleküle mit den f_1 Molekülen durch die Anzahl der im Raume $gb\,db\,d\varepsilon\,dt$ „bereitstehenden" Moleküle der letzteren Art gegeben.

Nun wissen wir aber dass die räumliche Verteilung der Moleküle (selbst wenn systematische Abweichungen ausgeschlossen sind) notwendigerweise ungleichförmig ist, die wirkliche Stosszahl (eines der ... Element ... befindlichen f_1 Moleküle) muss um den Wert (Normal) $\nu = f_1\,dw_1\,gb\,db\,d\varepsilon\,dt$ in analoger Weise umherschwanken (wie dies bei der Verteilung d. ... räumlich ...), so dass die mittlere Abweichung von demselben gleich $\sqrt{\nu}$ betragen wird.*) Letzteres Resultat gilt für den Fall, dass es sich um Doppelpunkt eine so kurze Zeit dt handelt dass jene Abweichung

geringfügig ist im Vergleich zu der Gesamtzahl der $f_1\,dw\,dw_1$ Moleküle; indem für längere Zeiträume kompliziert die Sache dagegen dadurch dass jene Abweichung auf die Verteilung der ... Molekulargeschwindigkeiten zurückwirkt.

(Das Gleiche gilt für die Anzahl der Zusammenstöße in die Kategorie ξ,η ... der Moleküle, welche durch ... $\xi'\eta'\zeta'$ ... ...)

Unter einer analogen Voraussetzung und unter Annahme, dass die Dimensionen des Volumelementes dω groß seien im Vergleich mit der freien Weglänge λ, wird man auch die mittlere Schwankung der (Anzahl von Molekülen) durch die Oberfläche von dω ein- oder austreten gleich der Wurzel aus der Normalzahl setzen können.*)

Die Gesamtänderung der Anzahl Moleküle einer bestimmten Kategorie setzt sich aus vier (Bestandteilen paarweise zusammengehörigen) zusammen, welche unabhängig von einander unregelmäßige Schwankungen ausführen, und diese Schwankungen sind diejenigen was von jenen Ausdrücken allein übrig bleibt.

(Im Spezialfall thermodynamischen Gleichgewichtes, für welchen ... f_1 ... so ... wird, ... Diese mittlere Größe hängt natürlich von Größe und Gestalt des betreffenden Raumteiles ab.)

Ein Beispiel welches man als hieher gehörigen Spezialfall auffassen kann, habe ich unlängst einer eingehenden theoretischen Berechnung unterzogen, da sich hiebei die Möglichkeit bot, die betreffende Formel an Svedberg's Versuchen experimentell zu verifizieren, nämlich die zeitl. Veränderungen der Gesamtzahl von Emulsionsteilchen, welche sich in einem gewissen optisch abgegrenzten Volumen befinden. Eigentlich ist derselbe mit der etwas allgemeineren Boltzmannschen Überlegungen in Parallele zu stellen, welche sich auf zweierlei Molekülarten (Moleküle der Flüssigkeit oder gasförmigen Mediums und Emulsionsteilchen) beziehen. Dabei fällt die Schwankungen des Stoßes 2 weg, da die Geschwindigkeitskategorien nicht unterschieden werden, und es lässt sich die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt einer bestimmten Änderung der Teilchenzahl $\Delta(\Sigma f d\omega)$ (durch die vermittelst Schwankung der Stöße) berechnen. Daraus ergibt sich andererseits die Größe der mittleren in der Zeit t eintretenden Schwankung zu

$$\Delta^2 = 2\nu P$$

wo P ...

Hier haben wir also einen Spezialfall in welchem man die Divergenzen (zwischen dem wirklichen und dem durch die Boltzmann'sche Stoßgleichung geforderten Verhalten) bis ins Detail verfolgen kann.

Es ist also klar dass das Verhalten eines individuellen Gassystems offenbar (durch die Boltzmann'sche Gl.) nicht in richtiger Weise beschrieben wird und dass es sich überhaupt auf Grund der Kenntnis der f Verteilung nicht deterministisch voraussehen und darstellen lässt. Das ... das ... eines Gassystems darstellt, dessen genaues Bild verborgene Variabeln wir nicht kennen. Aber physikalisch noch wichtiger wäre es zu erfahren, ob sie stets das durchschnittliche Verhalten derartiger Gassysteme gibt, welches natürlich offenbar nicht mit dem wahrscheinlichsten Verhalten identisch zu sein braucht.

Im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes ist dies gewiss der Fall, indem die sich dann beiderseits auf Null reduziert. Auch lässt sich dasselbe in dem oben erwähnten explizite berechneten Spezialfall nachweisen, in welchem die durchschnittliche Veränderung der aus einem großen Volumen in gegebener Zeit sich entfernende Teilchenmenge sich ebenso groß ergibt wie

Man kann gar nicht von durchschnittl. Zustand oder Vorgang sprechen nur vom Durchschnittswert einer gewissen Grösse

für den Durchschnittswert von f scheint D. S. zu gelten (Jeans) (falls der [illegible] gross?)

H Theorem gibt jedenfalls den wahrscheinlichsten Endzustand; ob die ΔH (also ob das Tempo der Entropieänderung das wahrsch. ist) die wahrscheinlichsten Werte sind ist vielleicht fraglich

die denjenigen welcher im stationären thermischen Gleichgewicht (bei einem System [illegible] [illegible]) am häufigsten vorkommt

aber sicher sind sie gegen den wahrsch. Wert hin gerichtet

jedenfalls können sie nicht die durchschn. Werte sein, da Endzustand nicht d. durchschnittl. ist

und darin [illegible] Jeans

Um von wahrscheinlichste oder durchschnittl. zu sprechen muss schon die Art der Schar definiert sein

---

Fehlerabschätzung! [illegible] [illegible] oder [illegible] f

nachsehen ob Boltzmann [illegible] [illegible]

Auch in dieser Form ist jedoch die Gleichung für individuelle Systeme nicht strenge richtig und zwar (wegen der Discontinuität der f ~~undurchsichtig~~ verbundenen Schwankungen)

Falls man die Gleichung auf ein individuelles System bezieht ~~[illegible]~~ dürfen also die Δt (Δv Δu) nicht unendlich klein gemacht werden und damit entfallen manche schönen Folgerungen die man an die Form ( ) geknüpft hat (Lienard, Zermelo)

*) Analoge ~~Betrachtungen~~ Einschränkungen gelten allerdings für jede Art statistischer Darstellungsweise, hier aber ist die Sache ~~[illegible]~~ darum so bedenklich, da man diese Gleichung gerade am meisten auf den Fall ~~[illegible]~~ anzuwenden pflegt wo sich die Glieder $S_1 - S_2$ und $F_1 - F_2$ ~~[illegible]~~ im Durchschnitt auf Null reduziren und gerade die (vernachlässigten) Schwankungen übrig bleiben (mittels kontinuierl. Funktion)

-/.

~~Dieselbe lässt sich in verschiedener Weise formuliren aber der Kern der Sache~~ ist auf verschiedene Weise formuliert worden dürfte die ~~[illegible]~~ Behauptung am besten ~~wiedergeben dass~~ Derselben zufolge gibt der Stosszahlansatz nicht die wirkliche sondern die ~~wahrscheinlichste~~ durchschnittliche Stosszahl an ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ und ist die wirkliche von jener jedesmal nur ausserordentlich wenig unterscheiden. Den ersten Teil dieser Behauptung hat Jeans (ausführlich begründt unter Voraussetzung eines [illegible] Gesetz welches hier stillschweigend angenommen wird —)

Volum- und Zeitelemente ab, auf welche man jene Gleichung anwendet, und sei diesbezüglich Folgendes bemerkt. Wie P. u. T. Ehrenfest sich treffend ausdrücken, ist die wirkliche Zahl der Zusammenstösse eines der f Moleküle mit den f_1 Molekülen durch die Anzahl der im Raume $g\, b\, db\, d\varepsilon\, \Delta t$ „bereitstehenden" Moleküle der letzteren Art gegeben.

Nun wissen wir aber, dass selbst wenn systematische Abweichungen ausgeschlossen sind, die räumliche Anordnung der Moleküle im Allgemeinen ungleichförmig ist (so dass die mittlere Dichte-Schwankung gleich ist der Wurzel aus der Molekülzahl). In analoger Weise wird also die wirkliche Stosszahl ν um den durchschnittlichen Wert: $\nu = \Delta t\, d\omega \sum F\, dv$ umherschwanken, so dass die mittlere Schwankung $\sqrt{\nu}$ beträgt. Letzteres gilt übrigens nur für den Fall, dass es sich um Zahlen ν handelt, welche geringfügig sind im Vergleich zu der Gesammtzahl der $f\, dv\, d\omega$ Moleküle; sonst kompliziert sich die Sache dadurch, dass jene Abweichungen auf die Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten zurückwirken. Ähnliches gilt von dem Gliede F' und ebenso auch von den $S\, S$ Gliedern*) (Dass die letzteren Schwankungen ausführen müssen, ist leicht einzusehen; man bedenkt nur, dass im Oberflächenintegral für S die Werte von f in (mathematisch genau nicht definierbaren) Punkten der Oberfläche, welche dieselbe in, einzusetzen wären, und dass der Ersatz derselben durch die für Volumelemente giltigen f Werte zufällige unregelmässige Abweichungen bedingen muss.

Die Gesammt-Änderung der Anzahl Moleküle einer bestimmten Kategorie setzt sich also aus vier paarweise zusammengehörigen Bestandteilen zusammen, welche unabhängig von einander unregelmässige Schwankungen ausführen; die denselben entsprechenden prozentuellen Fehler sind im Allgemeinen desto grösser je kleiner dv, $d\omega$, Δt angenommen werden, dagegen wachsen die absoluten Fehlerbeträge mit Zunahme jener Grössen. Diese Schwankungen sind dasjenige, was von den Gliedern der Gleichung im Spezialfall thermodynamischen Gleichgewichtes allein übrig bleibt, daher sind die diesbezüglichen Schlüsse, die man unter Vernachlässigung derselben und unter Annahme $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ gewinnt, mit besonderer Vorsicht zu behandeln.

Ein Beispiel,**) welches man als hierher gehörigen Spezialfall auffassen kann, habe ich unlängst einer eingehenden theoretischen Berechnung unterzogen, da sich hier die Möglichkeit bot, die betreffenden Formeln an Svedberg's Versuchen experimentell zu verifizieren, nämlich die zeitlichen Veränderungen der Gesammtzahl von Emulsions-

**) M. Smoluchowski, Wien. Ber.

*) Für letztere wäre die $\sqrt{\nu}$ Formel nur unter gewissen weiteren Voraussetzungen betreffs der Grösse der freien Weglänge giltig. Sie scheint mit der weiter angeführten Spezialformel (5) nicht vereinbar zu sein, doch ist dieser Widerspruch nur scheinbar, wie eine nähere Analyse des Diffusionsvorganges für den Grenzfall kurzer Zeiten dartut. (Vergl. M. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, , 1914).





